

SÉRIE A, N° 831

N° D'ORDRE :

1628

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

W. Albert NOYES, Jr., B. A.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ÉLECTROLYSE DU FER ET LA POLARISATION
DANS LES SOLUTIONS DE FER.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 Mars 1920 devant la Commission d'examen

Président : M. HALLER.

Examineurs { MM. LE CHATELIER.
PERRIN.

PARIS

ÉMILE LAROSE, LIBRAIRE-ÉDITEUR

11, RUE VICTOR-COUSIN, 11

1920

SÉRIE A, N° 831
N° D'ORDRE :
1628

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

W. Albert NOYES, Jr., B. A.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ÉLECTROLYSE DU FER ET LA POLARISATION
DANS LES SOLUTIONS DE FER.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 Mars 1920 devant la Commission d'examen



Président : M. HALLER.
Examineurs { MM. LE CHATELIER.
PERRIN.

PARIS
ÉMILE LAROSE, LIBRAIRE-ÉDITEUR
44, RUE VICTOR-COUSIN, 44

1920

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen</i>	F. HOUSSAY.....	Zoologie.
<i>Doyen honoraire</i>	P. APPELL, <i>Profess.</i>	Mécanique analytique et mécan. céleste.
<i>Profess. honoraires</i> ..	P. PUISEUX.	
	VÉLAIN.	
	BOUSSINESQ	
<i>Professeurs</i>	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	E. PICARD.....	Analyse supér: et algèbre supérieure.
	Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
	G. BONNIER	Botanique.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	EMILE BOREL	Phys. mathém. et calcul des probabilités
	MARCHIS	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, anatomie, physiol. comparée.
	MATRUHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	LEBESGUE.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT	Mathématiques générales.
	N.....	Histologie.
	N.....	Théorie des fonctions.
<i>Professeurs-adjoints</i> ..	LEDUC.....	Physique.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON	Physique.
	LESPIEAU	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK.	

A

MONSIEUR HENRY LE CHATELIER

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

La production du fer électrolytique est un sujet qui a été largement étudié à un grand nombre de points de vue, et par beaucoup d'auteurs. Le but des recherches industrielles fut : 1° produire du fer chimiquement pur ; 2° produire du fer à une basse hysteresis dont on pourrait faire usage dans les dynamos et moteurs électriques. Il y eut aussi beaucoup de recherches entreprises en vue d'obtenir des dépôts pouvant servir dans les analyses électrolytiques du fer.

Il y a plusieurs difficultés dans les procédés commerciaux actuellement en usage : 1° le fer est inutilisable à l'état où il est déposé ; 2° il contient une quantité d'hydrogène suffisamment grande pour le rendre cassant ; 3° il y a une grande force électromotrice de polarisation qui augmente le prix de fabrication. Dans le travail qui suit, j'ai entrepris une étude systématique des conditions se rapportant au dépôt du fer par la méthode électrolytique et une étude plus spéciale de la polarisation pendant l'électrolyse. Au début, je donnerai un résumé historique mentionnant les plus importantes des recherches déjà faites. La première partie traitera des travaux sur la polarisation, que précédera

une discussion théorique. La deuxième partie contiendra les résultats de l'électrolyse du fer, à un point de vue purement pratique.

Ce travail fut exécuté dans le laboratoire de M. Henry Le Chatelier, professeur à la Faculté des sciences de Paris, à qui je suis grandement redevable pour les nombreuses idées qu'il m'a suggérées et la bienveillance qu'il a eue pour moi. Je dois aussi une sincère reconnaissance à M. Charles Marie, chef de travaux pratiques à l'Institut de chimie appliquée de Paris, pour l'aide qu'il m'apporta par ses suggestions et ses critiques éclairées.

HISTORIQUE

M. L. Guillet a donné un résumé (1), excellent pour le point de vue envisagé, bien que pas assez complet, sur les travaux exécutés sur l'électrolyse du fer. Il dit que le premier essai d'électrolyse du fer au point de vue commercial eut lieu à Saint-Petersbourg en 1860. Ce procédé fut utilisé en faisant des clichés pour imprimer les billets de banque. Le bain contient 5 pour 100 de FeSO_4 et 5 pour 100 de MgSO_4 . On utilisa une densité de courant très faible (0,1 à 0,3 ampère par décimètre carré) et le bain fut neutralisé de temps en temps par l'addition de carbonate de magnésie.

En 1867, Feuquières (1) montra à Paris des dépôts galvaniques de fer, mais le procédé fut toujours gardé secret.

Parodi et Mascazzini (2), en 1878, décrivirent une méthode, qui fut modifiée un peu plus tard par Classen et Reiss. On électrolysa une solution d'oxalates doubles de potassium ou ammonium avec sels ferreux ou ferriques. L'addition du sulfate d'ammonium ne

1. L. GUILLET, *Revue de Métallurgie*, t. XII, p. 87 (1915).

2. J. RIBAN, *Traité d'Analyse chimique quantitative par l'électrolyse* (1899).

présente pas de difficultés et augmente un peu la conductibilité de la solution. On constata que le temps nécessaire pour l'électrolyse fut plus court à température élevée.

Edgar et F. Smith (1) conseilla l'électrolyse d'une solution contenant 0 gr. 3 du métal, avec addition de 20 cc. d'une solution à 11 pour 100 de citrate de sodium et un peu d'acide citrique. En présence d'acides organiques le dépôt contient un peu de carbone. Le même auteur suggéra aussi une solution contenant 0 gr. 3 à 0 gr. 54 de sulfate de fer et d'ammoniaque avec addition de 50 cc. d'une solution à 10 pour 100 de citrate de sodium. Un voltage entre 4,5 et 5,6 avec une densité de courant de 0,8 à 1 ampère par décimètre carré fut utilisé.

Moore (2) suggéra l'électrolyse d'une solution de chlorure ou sulfate ferrique avec addition d'une solution d'acide phosphorique à 15 pour 100 jusqu'à ce qu'il y ait disparition de la couleur jaune.

Luckow utilisa le fluorure d'ammonium et de fer avec succès, quoique Brand conseilla l'addition d'un pyrophosphate alcalin.

H. Ponthière (2) utilisa un chlorure d'ammonium et de fer afin d'éviter l'oxydation du fer : 60 gr. de fer dissous en HCl avec addition de 55 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque, Sprague conseilla aussi l'addition d'un peu de glycérine pour éviter une oxydation excessive.

En 1900 (3) on voit le premier brevet pour un procédé commercial. Le brevet allemand 126.839 exige

1. Edgar-F. SMITH, *Analyse électrochimique* (1900).

2. H. PONTIÈRE, *L'Electrochimie et l'Electrometallurgie* (1886).

3. L. GUILLET, *loc. cit.*, page 1 de l'Histoire.

l'électrolyse de chlorure ferreux concentré avec une faible densité de courant (3 à 4 ampères par décimètre carré).

Burgess et Hambuechen (1) en 1904, produisirent les premiers des morceaux de fer électrolytique en grande quantité. Ils utilisèrent le sulfate de fer et d'ammoniaque avec une densité de courant de 0,6 à 1 ampère par décimètre carré. La température fut gardée constante à 30° et l'efficacité du courant était très élevée, 100 pour 100 environ. Ils trouvèrent qu'un volt environ était nécessaire pour surpasser la passivité du fer.

En 1905, Maximovitch (2) découvrit qu'un mélange de sels de fer avec addition de sulfate de magnésie, maintenu à l'état neutre par l'addition de NaHCO_3 , donna des bons résultats. La densité de courant ne fut pas assez grande pour permettre un usage commercial.

Le professeur Foerster (3) dans un article sur « les propriétés électrochimiques du fer » conseilla le sulfate ferreux en solution faiblement acide avec une densité de courant de 2 ampères par décimètre carré.

Cowper Coles (4), électrolysa, en 1907, une solution à 20 pour 100 de crésylate ferreux et essaya la fabrication de tubes avec une cathode tournante.

En 1909, à la suite de recherches par le professeur Fischer (5), de Berlin, les usines Langbein-Pfanhau-ser, à Leipzig, ont breveté un procédé (212.984 alle-

1. BURGESS et HAMBUECHEN, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, t. XV (1904).

2. L. GUILLET, *loc. cit.*, page 1 de l'Histoire.

3. L. GUILLET, *loc. cit.*, page 1 de l'Histoire.

4. L. GUILLET, *loc. cit.*, page 1 de l'Histoire.

5. L. GUILLET, *loc. cit.*, page 1 de l'Histoire.

mand) pour électrolyser des solutions concentrées de chlorures de fer et de calcium à 110° et avec une densité de courant de 20 ampères par décimètre carré. Ce procédé donne des plaques brutes.

En 1910, la société française « Le Fer », à Grenoble, obtint des brevets pour l'électrolyse de solutions ferreuses. Une cathode tournante et de l'oxyde ferrique comme dépolarisateur furent utilisés. Ce dernier aida à l'élimination de l'hydrogène contenu dans le métal. Le rendement par kilowatt-an était de 2 tonnes (soit 0 gr. 3 par watt-heure), y compris le pouvoir nécessaire pour faire tourner les cathodes.

En 1914, Watt et Li (1) ont fait une étude systématique des effets produits en ajoutant des substances différentes à l'électrolyte.

La solution originale contient :

150 gr. sulfate ferreux (hydraté à 7 H²O) ;

75 gr. chlorure ferreux (hydraté à 4 H²O) ;

120 gr. sulfate d'ammoniaque.

Les deux auteurs ont trouvé que les substances suivantes, dans l'ordre mentionné, donnaient les meilleurs résultats :

1. Oxalate d'ammoniaque : 0 gr. 6 par litre.

2. Formène hexaméthyltétramine : 0 gr. 6 —

3. Phénol : 2 gouttes —

4. Formaline : 4 — —

5. La solution originale.

Ils ont aussi constaté que l'addition de sels organiques donnait de mauvais résultats.

1. WATT et LI, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, t. XXV (1914).

Brazil, Straker and Company (1) ont breveté un procédé basé sur des travaux de F. A. Shepherd. 1 gr. 77 de KBr; 1 gr. 2 de NaCl et 1 gr. 2 d'acide borique étaient ajoutés à une solution bouillante contenant 21 gr. 3 de chlorhydrate d'ammoniaque, 227 gr. de sulfate ferreux et 170 gr. de fer pulvérisé par litre. Si la solution contient 48 litres d'eau, il est nécessaire de la laisser bouillir pendant 10 heures, le temps nécessaire pour dissoudre le fer pulvérisé. Les anodes sont de fer coulé, ou d'acier doux, et la densité de courant est de 0,155 ampère par centimètre carré.

A. T. C. Estelle (2) a breveté un procédé pour le dépôt électrolytique du fer dans lequel il traite des composés de fer avec les alcalis caustiques à haute température. On électrolysa ensuite la solution résultante.

N. H. M. Dekker (3) a breveté un procédé pour le dépôt électrolytique des métaux. Les sels solubles sont fondus dans leur eau de cristallisation à une température inférieure à 100° avec addition d'un peu d'eau pour solubilisation complète. Les solutions sont électrolysées ensuite à une température inférieure à 100°.

Le dernier travail sur l'électrolyse du fer a été fait par M. Georges Vié (4). Il a trouvé que les sulfates et les chlorures étaient les meilleurs électrolytes. L'acide oxalique et l'acide formique donnaient des solutions alcalines et le dépôt n'était pas complet, la formation

1. Brit. 149.200, le 26 avril 1918.

2. Can. 188.462, Jan. 28, 1919 Suisse 78.296, July, 1, 1918. Voir *Chemical Abstracts*, t. XIII, p. 402 (1919).

3. Holland, 2,674, le 1^{er} mars 1919. Voir *Chemical Abstracts*, t. XIII, p. 1285 (1919).

4. *Ann. Chim. Anal. Chim. App.*, t. I, p. 173 (1919).

d'un sel basique n'étant pas empêchée. L'acide citrique avec addition de l'acide sulfureux retenait le fer en solution. Il obtenait des dépôts blancs avec une solution de 200 gr. de sulfate de fer et d'ammoniaque par litre. Un peu de glycérine rendait le dépôt plus doux, tandis que du sulfate de magnésie et NaHCO_3 augmentaient la formation des précipités basiques sans améliorer le dépôt. Un dépôt gris, non cristallin, était obtenu dans une solution contenant 285 gr. FeCl_2 , 102 gr. NaCl par litre, avec une densité de courant de 1,6 ampère par centimètre carré et à une température de 50° à 70°.

Les travaux mentionnés ci-dessus comprennent toutes les recherches importantes sur le dépôt électrolytique du fer. Ils sont nombreux et les procédés varient beaucoup. Il est très difficile de dire quel est le meilleur procédé, car les résultats ne sont souvent pas comparables. Nous pouvons dire, cependant, qu'il y a peu de résultats définis sur l'efficacité du courant, l'efficacité du pouvoir électrique et la polarisation pendant l'électrolyse.

PREMIÈRE PARTIE

POLARISATION

I. — Théorie

1. DÉFINITIONS. — La force contre-électromotrice de polarisation pendant l'électrolyse ou dans une pile galvanique peut être définie de plusieurs façons, qui dépendent d'un grand nombre de facteurs tels que, par exemple, la manière dont elle fut mesurée, le genre d'électrolyse ayant eu lieu et si l'on a fait usage d'une électrolyse ou bien d'une pile ou d'un élément galvanique. Dans une électrolyse, à moins qu'elle n'ait pas lieu entre deux électrodes complètement réversibles et complètement impolarisables (conditions difficiles à obtenir) il y a toujours une force tendant à s'opposer au passage du courant. Cette force a été nommée polarisation, et peut être à peu près représentée par l'équation suivante :

$$I = \frac{E - e}{R}, \text{ ou } e = E - IR \quad (1)$$

où I est le courant, R la résistance ohmique, E la chute

de potentiel sans la polarisation et e la polarisation. Cette équation ne nous donne pas une méthode pratique de déterminer la polarisation, car il est pratiquement impossible de mesurer E sans e .

La polarisation d'une électrolyte peut souvent être définie comme le potentiel de séparation. Par exemple, en électrolysant une solution diluée d'acide sulfurique (contenant seulement H^+ , OH^- , HSO_4^- et SO_4^{2-} sans aucun oxygène sous la forme de $O=$) entre deux électrodes en platine platiné, commençons à un potentiel égal à O et augmentons-le graduellement. Tout d'abord, nous remarquons le passage d'un faible courant. Ceci peut être dû à plusieurs raisons : 1° la présence de petites quantités d'impuretés ; 2° une légère séparation d'oxygène à l'anode et d'hydrogène à la cathode. En ce cas le courant cessera aussitôt que la polarisation produite par les réactions aux électrodes devient égale à la force électromotrice. Toutefois, nous remarquons en augmentant graduellement le potentiel qu'à 1,68 volt l'intensité du courant commence soudain à croître plus rapidement avec le potentiel ; de l'oxygène est libéré à l'anode et de l'hydrogène à la cathode. Le potentiel est maintenant suffisant pour surpasser la polarisation occasionnée par les réactions aux électrodes.

Considérons un autre type d'électrolyse, notamment l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre entre deux électrodes de cuivre. Dans ce cas, il y a de l'énergie consommée par le dépôt de cuivre à la cathode, et de l'énergie libérée par la dissolution de cuivre à l'anode. Théoriquement, ces deux quantités sont égales, et l'électrolyte est assimilable à une simple résistance qui obéit aux lois ohmiques, le cuivre étant seulement

transféré suivant la loi de Faraday. Il y a, toutefois, une migration des ions suivant la loi de Hittorf, ce qui nous donne deux électrodes de cuivre plongeant dans deux solutions de sulfate de cuivre à des concentrations différentes. Le voltage de cette combinaison est donné par Nernst (1) comme :

$$-\frac{2v}{u+v} RT \log \frac{C_1}{C_2} \quad (2)$$

Ce potentiel contrebalancera la force qui cause le passage du courant, et peut être appelé polarisation.

Pour plusieurs métaux, le cas n'est pas aussi simple, car ils montrent une tendance marquée à devenir passifs. L'un des exemples les plus connus de ces métaux est le fer. Les raisons pour cette passivité reconnues par les auteurs sont nombreuses. Toutefois, en électrolysant une solution de sulfate ferreux entre des électrodes de fer, nous constatons que dans une solution parfaitement neutre l'anode ne se dissout pas aisément. Nous étudierons maintenant un cas semblable à celui-ci avec une anode en platine et la polarisation peut être grande. A la cathode l'hydrogène se séparera fréquemment aussi aisément que le fer et en conséquence le cas peut être comparé à l'électrolyse entre deux électrodes en platine.

2. RAISONS POUR LA POLARISATION. — Nous avons déjà cité plusieurs de ces raisons, on les trouve très souvent dans la littérature. Brièvement, on peut les résumer ainsi :

1. NERNST. *Theoretical Chemistry* (Translated by H. T. Tizard), Fourth Edition, p. 802, 1916.

1° Diminution dans la concentration de l'électrolyte autour des électrodes.

2° Formation d'une couche de gaz sur les électrodes.

3° Formation d'un produit intermédiaire qui empêche la réaction chimique des ions.

4° Formation d'une substance, telle que l'oxyde de fer, sur les électrodes.

Par exemple, dans le cas de la polarisation de l'hydrogène, la réaction



marche beaucoup plus rapidement que la réaction secondaire (1)



nécessaire pour l'élimination de l'hydrogène de l'électrode. On peut constater que l'hydrogène existe dans l'état monoatomique par son absorption en palladium (2).

On peut citer le fer comme exemple du cas 3. Du fer nettoyé et pulvérisé reste inactif dans la potasse, mais aussitôt qu'un peu d'hydrogène paraît sur sa surface, le fer commence à se dissoudre. L'équation



donne de l'hydroxyde de fer, qui forme une couche sur la surface du fer, et le potentiel diminue (3).

En résumé, on peut dire que la polarisation galvan-

1. VOIR : TAFEL. *Zeit. Phys. Chem.*, t. XXXIV, p. 200, 1900. Aussi : LEWIS. *Proc. Am. Ac. Arts and Sci.*, t. VI, p. 442, 1906.

2. HOITSEMA. *Zeit. Phys. Chem.*, t. XVII, p. 4, 1895. Aussi WINKELMANN. *Ann. der Phys.*, t. VI, p. 104, 1901.

3. FÖRSTER. *Elektrochemie Wässriger Lösungen*, p. 225, 1915.

que est due à deux raisons générales : 1° le changement de concentration de l'électrolyte autour des électrodes ; 2° une réaction sur l'électrode qui occasionne un changement de potentiel de l'électrode en question.

3. TENSION DE DISSOLUTION. — Fréquemment les scientifiques ont interprété la formule de Nernst en disant que la polarisation était due à une chose mystérieuse, appelée la « tension de dissolution ». D'après cette interprétation chaque métal et chaque gaz a une certaine tendance (qu'on peut mesurer en volts) à se dissoudre ou à rester en solution. C'est-à-dire que pour occasionner la séparation d'un métal ou d'un gaz de sa solution, il est nécessaire de surpasser ce voltage de dissolution par le voltage nécessaire pour décharger les ions.

Le Docteur Jean Billiter a décrit ce phénomène dans les lignes suivantes (1) :

« La tension de dissolution peut être définie comme
« l'affinité des électrons. Chaque métal possède une
« tendance, bien définie et caractéristique à former des
« ions en solution. Quand la concentration des ions
« dans la solution est petite, la force est plus grande.
« Un sel peut toujours se dissoudre dans la solution
« jusqu'à ce qu'elle devienne saturée, mais pour un
« métal le cas se montre un peu différent. Si des ions
« positifs se dissolvent, le métal reste négatif. Si des
« ions positifs sont précipités, le métal devient positif et
« la solution reste négative. Des forces électrostatiques
« existent maintenant entre le métal et la solution, et
« la formation des ions est arrêtée aussitôt que ces for-

5. BILLITER. *Elektrometallurgie Wässriger Lösungen*, p. 23, 1909.

« ces sont égales à la force causant la formation des
« ions. Puisque les ions sont liés par des charges rela-
« tivement grandes, cette force est aisément atteinte.
« La force contre-électromotrice de polarisation est,
« cependant, indépendante de la concentration ».

Or, pour qu'une électrolyse puisse avoir lieu, il est nécessaire que le potentiel soit assez élevé pour qu'un équilibre ne soit pas établi. Cette idée est clairement présentée par Lüpke-Bose (1) et d'une manière un peu différente par Urbain et Sénéchal (2). Ces derniers disent :

« Ainsi, au moment de la décharge d'un ion métal-
« lique, la concentration de l'atome passe brusque-
« ment d'une valeur considérable à une valeur infinité-
« simale. A ce changement de concentration correspond
« une variation de l'énergie utilisable qui figure
« nécessairement dans l'expression du travail accessi-
« ble à l'expérience. Ce dernier trouve sa mesure dans
« la différence de potentiel nécessaire pour que le
« dépôt électrolytique se produise. Cette différence de
« potentiel de dépôt est encore souvent désignée du
« nom de tension de polarisation ».

Dans un article récent, Irving Langmuir (3) fait des objections à l'emploi du terme « tension de dissolution ». En résumé, ses vues sont les suivantes :

« Si un métal se dissout, il faut de l'énergie pour
« séparer les électrons des atomes, et les atomes, l'un
« de l'autre. L'énergie reçue est d'autant plus grande

1. LUPKE-BOSE. *Grundzüge der Elektrochemie*, p. 439, 1907.

2. URBAIN et SÉNÉCHAL. *Introduction à la Chimie des Complexes*, p. 100, 1913.

3. LANGMUIR. *J. Am. Chem. Soc.*, t. XLI, p. 868, 1919.

« que la valence du métal est élevée, mais, au contraire, il est plus difficile de séparer un plus grand nombre d'électrons. La forme souvent donnée à l'équation de Nernst, par laquelle la tendance à la formation des ions est due à une tension de dissolution ne peut pas être en agrément avec le mécanisme d'ionisation. Il faut de l'énergie pour séparer des électrons des métaux, quantité mesurable en volts ».

D'après sa théorie, basée sur un raisonnement purement hypothétique, l'énergie utilisée varie d'après l'équation :

$$E_c = K_1 + 1 + 2 + 3 + 4 \dots x \quad (3)$$

où x est le nombre d'électrons (c'est-à-dire la valence). L'énergie fournie varierait d'après l'équation :

$$E_s = K_2 x$$

Par exemple, un métal qui forme des ions divalents et trivalents (les ions trivalents étant formés plus facilement que les autres) pourrait remplir les conditions suivantes :

Nombre d'électrons.	0	1	2	3	4
Energie fournie	0	3,1	6,2	9,3	12,4
Energie utilisée	3	4	6	9	13

K_1 et K_2 varieraient avec la nature du métal. Dans ce cas, K_1 est égal à 3, et K_2 est égal à 3,1. Pour former un ion

$$E_s > E_c$$

Nous voyons, alors, que pour produire une certaine réaction à la surface d'une électrode, il faut que l'élec-

trode ait un potentiel plus haut qu'un certain minimum. Pour la séparation de l'oxygène



un potentiel de 1,68 volts est nécessaire. Pour déposer le fer des ions Fe^{++} un potentiel de $-0,66$ volt est nécessaire.

4. DÉPENDANCE DE LA POLARISATION DE PLUSIEURS FACTEURS VARIABLES.

a) *Concentration*. — La formule donnée par Nernst pour le potentiel galvanique est

$$p_0 = \frac{0,0002}{n} T \log \frac{P}{p}$$

où P est la tension de dissolution, et p la pression osmotique des ions dans la solution.

Mais, il est évident que p varie avec la concentration de l'électrolyte. Nous avons déjà vu que la force contre-électromotrice de polarisation peut être considérée comme due à une différence de concentration autour des deux électrodes. Si nous appelons C la concentration originale des ions métalliques nous trouverons que pendant l'électrolyse il y aura une concentration de $C - m$ ions à la cathode, et $C + m$ à l'anode. Nous pouvons, alors, écrire la polarisation :

$$P = \frac{0,0002}{n} T \log \frac{P_A(C + m)}{P_C(C - m)}$$

Mais nous pouvons, sans erreur appréciable, considérer P_A comme égal à P_C , ou

$$P = \frac{0,0002}{n} T \log \frac{(C + m)}{(C - m)} \quad (6)$$

Il est évident, cependant, puisque m est relativement petit, que le logarithme

$$\frac{(c+m)}{(c-m)}$$

ne variera presque pas, même avec des grandes variations de la concentration c .

Le fait ci-dessus est aussi démontré par expérience. Bose a mesuré la polarisation dans les solutions de AgAzO_3 (1) à des concentrations variant entre centième normale et dix-millième normale. La valeur pour le premier était de 0,36 volt et pour le second 0,485 volt. Avec les concentrations de grandeur ordinaire, la variation est, en réalité, beaucoup moindre et est considérée par la plupart des auteurs comme indépendante de la concentration.

b) *Valence*.— Si nous acceptons la théorie de Nernst, si la tension de dissolution d'un métal A par rapport à sa solution contenant des ions A^{x+} est la même que la tension de dissolution du même métal par rapport à sa solution contenant des ions A^{y+} , la polarisation variera en sens inverse de la valence.

Il est, cependant, très difficile de trouver ce cas idéal. Si $x > y$, alors dans la plupart des cas

$$\frac{P_A}{P_A x^+} > \frac{P_A}{P_A y^+}$$

et la polarisation sera moindre pour la solution contenant des ions A^{x+} .

Dans le cas du fer, par exemple, quoique le potentiel nécessaire pour effectuer le dépôt ne soit pas directe-

1. BOSE. *Zeit. f. Elektrochemie*, t. V, p. 453, 1898.

ment égal à la polarisation galvanique, nous trouvons la valeur 0,66 volt dans les solutions ferreuses, et 0,37 volt, environ, dans les solutions ferriques.

Le potentiel

$$\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}^{++}} = 0,345 \text{ volt.}$$

(Foerster donne une valeur beaucoup plus grande, 0,43 volt (1)). Quoique nous n'ayons pas essayé spécialement de mesurer le potentiel



il paraît être 0,19 volt environ.

c) *Température.* — Que la polarisation diminue avec augmentation de température est un fait bien connu.

Fr. von Lerch (2) a étudié la polarisation dans des solutions de chlorure cuprique entre électrodes de carbone, et a trouvé que la polarisation diminue considérablement avec augmentation de température.

Jahn (3) a aussi mesuré la polarisation dans plusieurs électrolytes à 0° et 40°, et a trouvé des coefficients variant entre 0,003 et 0,006 volt par degré centigrade.

La formule de Nernst d'une électrode traversée par un courant peut être écrite

$$E = \frac{0,0002T}{nu} \log_{10} I + B \quad (7)$$

1. FOERSTER. *Elektrochemie Wässriger Lösungen*, p. 150, 1915.

2. FR. VON LERCH. *Wien. Ber.*, t. CX, p. 1307, 1901. Voir aussi : *Bei. d. Ann. d. Phys.*, t. XXVI, p. 958, 1901.

3. JAHN. *Zeit. Phys. Chem.*, t. XVIII, p. 399, 1893.

ou (1)

$$E = K_1 \log_{10} I + B \quad (8)$$

à une température donnée. m est l'ordre de la réaction et n la valence. Mais

$$K_1 = \frac{0,0002T}{mn} \quad (9)$$

C'est-à-dire que le coefficient K_1 varie directement avec la température absolue. L'équation représente une ligne droite dont l'inclinaison augmente avec augmentation de température (si m et n restent constants).

Nous trouvons quelques cas dans lesquels on ne peut pas calculer K_1 de l'équation (9), car, par exemple, pendant l'électrolyse le métal n'est pas entièrement d'une valence. Nous trouvons que dans ces cas la réaction change avec augmentation de la température et l'équation (7) n'est plus exacte. Pour une température donnée, plusieurs auteurs ont montré que l'équation (8) s'applique très bien, et que pour de petites variations de la température K_1 varie avec la température absolue.

d) *Densité du courant*. — L'équation (7) nous montre que le potentiel d'une électrode donnée varie comme le logarithme du courant plus une constante, et nous trouvons par les travaux de Jahn (2), Lewis (3) et plusieurs autres auteurs que dans certains cas l'équation (7) donne une ligne droite, c'est-à-dire pour les densités de courant assez petites. Cette relation ne suppose aucun changement de valence ni de l'ordre de la réaction. Nous trouvons ordinairement que la pola-

1, 2 et 3. JAHN und SCHOENROK. *Zeit. Phys. Chem.*, t. XVI, p. 43, 1893; HABER. *Zeit. Phys. Chem.*, t. XXXII, p. 193, 1900; LEWIS. *Proc. Am. Ac. Arts and Sci.*, t. XLI, p. 406, 1906.

risation augmente plus rapidement pour des grandes densités de courant, mais dans certains cas elle est constante, et dans d'autres cas elle diminue légèrement pour les grandes densités de courant.

e) *Voltage*. — Puisque la densité de courant, dépend naturellement du voltage appliqué, nous nous attendrions à une polarisation plus grande pour un voltage élevé. Mais le courant qui passera pour un voltage donné variera beaucoup avec la distance entre les électrodes, la grandeur et la forme des électrodes et la concentration de l'électrolyte. Nous trouvons, alors, peu de variations exactes avec le voltage appliqué, sauf dans les cas où une augmentation du voltage change l'ordre de la réaction.

f) *La surface des électrodes*. -- La surface des électrodes change souvent la polarisation, surtout dans les cas où le phénomène « survoltage » joue un rôle important. Mac Innes et Adler (1) ont étudié le survoltage dû à l'hydrogène, et ont trouvé que la formule :

$$2FE = \frac{3RT}{pr} \gamma \quad (10)$$

donne très exactement les valeurs. r est le rayon des bulles et p la pression atmosphérique. Puisque la grandeur des bulles et la fréquence avec laquelle elles laissent la surface dépendent beaucoup de la nature de la surface, nous nous attendrions à une variation du survoltage, et par conséquent de la polarisation, avec un changement de surface. Par exemple, le survoltage sur mercure est beaucoup plus élevé que sur le platine platiné.

1. MAC INNES and ADLER. *J. Am. Chem. Soc.*, t. XL1, p. 194, 1919.

g) *Pression*. — D'après la formule constatée par Mac Innes et Adler (équation 10), le survoltage varie en sens inverse de la pression. Il est évident que dans le cas d'un métal, la pression ne ferait pas d'effet sur la « tension de dissolution », et dans les électrolyses où l'on ne remarque pas un dégagement de gaz, on s'attendrait à peu de changement de la polarisation avec la pression. Sur les électrodes qui ne montrent pas un grand survoltage, nous trouvons peu de variation de la polarisation avec la pression.

5. *SURVOLTAGE*. — Dans chaque électrolyse, surtout dans celles qui impliquent des dégagements de gaz, nous trouvons un phénomène appelé survoltage. Mac Innes et Adler (1) ont défini ce terme comme la différence « de potentiel existant entre une électrode réversible en hydrogène, et une électrode, placée dans la même solution sur laquelle se forme de l'hydrogène moléculaire H^2 ». D'une façon générale, il peut être défini comme la différence de potentiel entre une électrode réversible par rapport à une solution et une électrode de la même substance sur laquelle se forment des produits résultant d'une électrolyse. Il est dû aux réactions secondaires qui empêchent l'état d'équilibre parfait. Dans le cas d'un dégagement de gaz, le survoltage est plus grand pour des pressions basses.

6. *APPLICATIONS SPÉCIALES A L'ÉLECTROLYSE DU FER*. — Dans l'électrolyse du fer, comme nous avons déjà vu, on trouve des complications, dues à deux raisons spéciales : 1° les deux états (ferreux et ferrique) du fer ; et 2° la passivité souvent montrée par le fer. Dans l'électrolyse de l'eau, par exemple, le courant ne passera

1. MAC INNES and ADLER, *loc. cit.*, p. 20.

pas jusqu'à ce qu'on ait atteint le voltage nécessaire pour libérer de l'hydrogène à la cathode et de l'oxygène à l'anode. Comme nous avons déjà dit (Première partie, I, 1), en électrolysant une solution d'un sel d'un métal entre deux électrodes du même métal, l'énergie reçue en dissolvant le métal à l'anode doit être compensée par l'énergie utilisée en déposant le métal à la cathode. En d'autres termes, aucun voltage ne doit être nécessaire pour déposer, sauf le voltage nécessaire pour dépasser la résistance ohmique de l'électrolyte. Le fer devient facilement passif, cependant, ce qui nous donne une électrolyse pareille à celle obtenue avec une anode en platine; une cathode en fer et une électrolyte de sels de fer. Coehn et Dannenberg (1) ont fait des mesures d'une électrolyse de cette espèce. Ils se sont servi d'un appareil de la forme suivante : |—|—| Le vase au milieu contenait la cathode, sur un côté se trouvait une anode en platine, et sur l'autre une électrode en hydrogène. Entre l'anode et la cathode on appliquait un potentiel qui augmentait graduellement et après une minute on lisait le galvanomètre du courant et le potentiel entre la cathode et l'électrode normale en hydrogène. En faisant une courbe avec les courants comme ordonnées et les voltages comme abscisses, on trouvait un point anguleux, point auquel le fer commençait à se déposer. Dans mes mesures, j'ai graduellement augmenté le potentiel entre deux électrodes de fer électrolytique dans une solution de sulfate ou chlorure ferreux. La tension entre les deux électrodes était

1. COEHN und DANNENBERG. *Zeit. Phys. Chem.*, t. XXXVIII, p. 609, 1901. Voir aussi : *Zeit. f. Elektrochemie*, t. VII, p. 4095, 1901.

mesuré par un moyen (décrit plus tard) qui ne consommait pas de courant. On trouve ainsi un point sur la courbe. Les deux points sont à peu près les mêmes, c'est-à-dire la valeur donnée pour la polarisation de l'ion Fe^{++} dans les Tables de constantes physiques (1). En fait, il est pratiquement impossible de déposer le fer sous un voltage moindre que 0,66 (dans une solution soigneusement purifiée de toute trace de sels ferriques). Le passage du courant à voltage plus bas peut être dû à plusieurs raisons, mais principalement aux deux suivantes : 1° faible dissolution du fer à l'anode, et libération de l'hydrogène à la cathode ; 2° par les deux réactions hypothétiques :



Il est évident, maintenant, que la force tendant à empêcher le passage du courant n'est pas égale à la polarisation de l'ion ferreux. Nous trouvons aussi, que quoique le fer commence à se déposer à 0,66 volt, l'attaque à l'anode n'est pas complète jusqu'à un voltage beaucoup plus élevé, et dans le cas de quelques fontes et aciers n'atteint jamais 100 pour 100. De ces faits, on tirerait la conclusion que la passivité est en grande mesure anodique.

Il faut remarquer, cependant, que des faibles traces de sels ferriques permettent le dépôt de fer à un voltage beaucoup moins élevé. Nous avons déjà vu (Première partie, I, 4 b) que le voltage du fer par rapport à une solution ferrique était de 0,19 volt environ (certains auteurs donnent 0,04 volt, mais cette valeur nous

1. *Recueil de Constantes Physiques*. Table 265 a, 1913.

semble trop basse). Dans la courbe mentionnée ci-dessus, on trouve ordinairement deux points anguleux sur la ligne, le premier 0,37 volt environ et le deuxième à 0,66 volt. Le premier est dû aux traces de sels ferriques, et on trouve qu'on peut déposer du fer des solutions ferriques à un voltage de 0,37.

Si la solution est faiblement acide, l'anode devient difficilement passive, et même, d'après Føerster (1), pour des densités de courant assez faibles, peut se dissoudre elle-même avec libération d'hydrogène. Le même auteur constate que la présence des halogènes empêche la formation des oxydes sur la surface et réduit la passivité. Dans une solution alcaline, le fer est très passif, et dans une solution neutre peut devenir passif, surtout si la formation des sels basiques n'est pas empêchée. Dans les oxalates par exemple, l'anode devient couverte d'une couche d'oxalate ferrique, et ne se dissout presque pas. Si un peu d'hydrogène se forme à la surface de l'électrode, la passivité diminue. Le fer est inactif dans la potasse, mais aussitôt qu'il devient couvert d'hydrogène il commence à se dissoudre. Alors, la formation de l'oxyde ferreux à la surface arrête la dissolution. Le potentiel de l'électrode diminue alors jusqu'à 0,12 volt environ, point auquel la diminution est arrêtée par la réaction $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++} + \Theta$. La couche est alors brisée et le métal se dissout de nouveau, rencontrant l'hydroxyde ferrique avec formation de l'oxyde ferreux.

Si une électrode de fer est plongée dans une solution ferreuse faiblement acide, le fer se dissout avec dégä-

1. FØERSTER. *Elektrochemie Wässriger Lösungen*, p. 372, 1915.

gement d'hydrogène et la solution devient moins acide. Alors la passivité peut se produire. L'anode perd l'hydrogène par l'électrolyse, et la solution peut redevenir acide, avec abaissement de la passivité de sorte que la passivité peut être périodique.

Foerster (1) a aussi reconnu le fait que la passivité diminue avec la température, car la décomposition des oxydes primaires est facilitée.

En résumé, on peut dire que dans l'électrolyse du fer, en dehors du problème simple des éléments de concentration, il y a une polarisation considérable due à un état appelé « passif ».

Résumé de la théorie de polarisation. — Nous voyons que la polarisation est due à plusieurs causes, telles que la diminution de concentration autour des électrodes, et la formation de produits intermédiaires de l'électrolyse; que dans certains cas il y a un phénomène appelé « survoltage », qui varie en sens inverse de la pression; qu'en dehors de ce survoltage la polarisation varie peu avec la pression, peu avec la concentration, peu avec la densité de courant et en degrés différents avec la température.

II — Tension de séparation

1. MANIPULATION. — Comme nous avons déjà vu (Première partie, I, 6) Coehn et Dannenberg se sont servi d'un appareil à trois électrodes pour mesurer le potentiel minimum nécessaire pour effectuer l'électrolyse

1. FOERSTER. *Elektrochemie Wässriger Lösungen*, p. 372, 1915.

d'une solution ferreuse. Pour mesurer ce même potentiel, je me suis servi d'un appareil comme suit :

Une lampe du type utilisé dans le service Radio de l'Armée était utilisée comme voltmètre. Puisque le courant filament-plaque est une fonction du potentiel de la grille, nous avons, en traçant une courbe avec les potentiels de la grille comme ordonnées et les courants-plaque comme abscisses, une méthode très exacte de la mesure des potentiels, et qui dépend de l'exactitude du calibrage et de la précision avec laquelle le courant-filament peut être gardé constant. Cette dernière erreur est réduite à un minimum par le système suivant de calibrage : la grille et l'extrémité commune du circuit du filament étaient unies, et on lisait la déflexion du galvanomètre mesurant le courant-plaque. Après avoir fait les mesures, on fait passer le courant-filament nécessaire pour produire la même déflexion et on fait le calibrage.

Puisque le courant filament-plaque dépend de l'émigration des électrons occasionnés par l'échauffement du filament, toute charge négative placée sur la grille tendra à empêcher le départ des électrons du filament et réduira le courant entre le filament et la plaque. La grille étant négative par rapport au filament, dans ce cas il n'y aura aucune émigration d'électrons du filament vers la grille, et ainsi en utilisant les bornes du filament et de la grille comme les bornes d'un voltmètre nous obtenons une méthode précise de mesurer les potentiels qui ne nécessite absolument aucun passage du courant.

Nous avons essayé plusieurs potentiels-plaque. Si la tension est trop grande, le courant-plaque ne varie pas

assez avec les variations du potentiel sur la grille, et si elle est trop petite une faible charge négative sur la grille arrête le courant-plaque. On a trouvé qu'un voltage de deux ou quatre volts convenait aux buts désirés.

Pour les mesures inférieures à 90° C. on utilisait deux flacons, l'un contenant la cathode et l'autre l'anode, reliés par un tube en U. Au-dessus de 80° C. on se servait d'une bombe avec revêtement en platine. Les deux électrodes (pour les solutions de fer) étaient en fer électrolytique, qui d'après Burgess et Hambuchen (1), présente une moindre passivité envers les acides. On s'est assuré que les valeurs obtenues dans la bombe à température à 80° étaient d'accord avec les valeurs obtenues dans l'autre appareil.

Pour les mesures avec l'acide sulfurique, on utilisait deux électrodes en platine non platiné. Ces mesures donnaient (à 20° C.) la valeur de 1,68 volt, car les réactions :



commencent à ce voltage, quoique les deux réactions :



ne commenceraient, ou du moins ne seraient pas en équilibre, jusqu'à ce qu'une valeur plus haute (déterminée par le survoltage) soit atteinte.

Pour le fer, la valeur correspondait avec la valeur nécessaire pour décharger l'ion ferreux, quoique il y avait quelquefois une seconde valeur vers 0,37 volt due

1. *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, t. XV, 1904.

aux traces de sels ferriques. Feerster (1) (d'après les résultats trouvés par plusieurs auteurs) donne les tensions de séparation du fer et du nickel jusqu'à 90° C. Ces valeurs pour le nickel correspondent très exactement avec les miennes, mais mes valeurs pour le fer diminuent plus rapidement. Ce fait peut être expliqué en admettant qu'à température élevée l'anode devient moins passive.

On a aussi fait des mesures dans une solution normale en sulfate de nickel, l'électrolyse de celui-ci étant semblable à celle du fer, pour donner des moyens de comparaison, et pour voir si le minimum dans la courbe pour le fer était dû à la valence variable dans la solution de ce dernier. En augmentant le potentiel graduellement pour les deux métaux, nous voyons qu'un faible courant passe tout d'abord (voir Première partie, I, 6). Pour le fer nous obtenons une courbe semblable en diminuant le potentiel d'une valeur assez élevée, mais pour le nickel on trouve, en diminuant le voltage d'une valeur assez élevée, que 0,60 volt est clairement démontré comme le point d'intersection de la courbe avec l'axe des ordonnées, c'est-à-dire le voltage nécessaire pour faire passer un courant infiniment petit.

2. RÉSULTATS. — Nous avons trouvé les valeurs suivantes pour la tension de séparation du fer :

Tension	Température
0,66 volt	20° C.
0,60	30°
0,45	50°

1. FOERSTER, *Elektrochemie Wässriger Lösungen*, p. 303, 1913.

Tension	Température
0,33	75°
0,14	102°
0,13	109°
0,13	122°
0,18	156°
0,23	182°

et pour le nickel :

Tension	Température
0,60 volt	20° C.
0,45	41°
0,38	59°5
0,24	96°
0,21	106°
0,17	120°
0,15	130°
0,13	153°

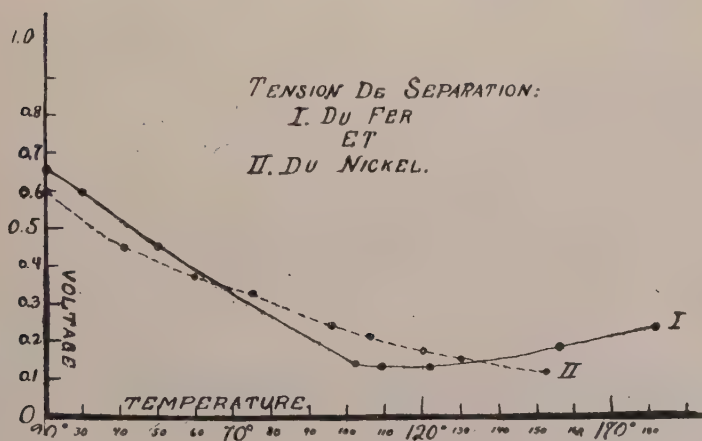


Figure 1

Dans les courbes pour déterminer les valeurs à haute température on remarquait souvent deux points angu-

leux au lieu d'un, et l'on s'est demandé si le second n'était pas dû à l'acide sulfurique contenu dans l'électrolyte. Nous avons alors fait des mesures sur l'acide sulfurique qui ont donné les résultats suivants :

Polarisation	Température
1,68 volt	20° C.
1,60	30°
1,59	45°
1,56	60°
1,35	80°
1,06	100°
0,92	120°
0,85	135°
0,83	160°
0,80	190°

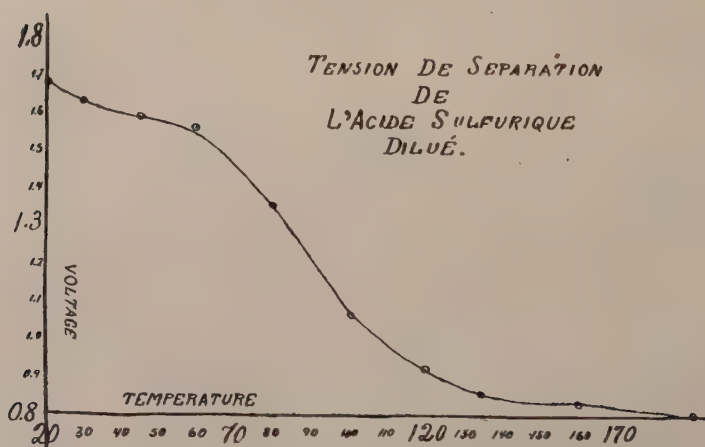


Figure 2

3. DISCUSSION DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS. — Les valeurs trouvées à des températures au-dessous de

80° C. sont les moyennes de plusieurs mesures et sont exactes à moins de 3 pour 100. L'erreur due à la variation de température est très faible, car une variation de deux degrés produirait des variations de polarisation moindres que l'erreur expérimentale. Les plus grandes sources d'erreur sont :

a) La difficulté de maintenir le courant du filament rigoureusement constant. Cette erreur a été réduite au minimum par la méthode de calibrage décrite ci-dessus;

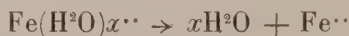
b) La difficulté, surtout à haute température, de distinguer entre les deux points pour le fer ferrique et le fer ferreux. En faisant plusieurs mesures, et en utilisant une échelle assez grande pour les courbes, on a pu toujours distinguer assez clairement entre les deux points. Il était évidemment impossible d'éliminer toutes les traces d'oxygène dans l'appareil, et après chauffage on trouvait toujours un précipité d'oxyde de fer. Les valeurs, cependant, étaient pratiquement indépendantes de la concentration de la solution, et puisque le fer qui restait en solution était en grande partie à l'état ferreux, les erreurs dues à cette cause étaient négligeables.

Le minimum dans la courbe pour le fer est sans doute dû à la valence double de ce dernier, car il n'y a pas de minimum pour le nickel. Nous avons d'abord pensé que le fer devenait ferrique par l'oxydation, soit par l'action des traces d'oxygène, soit par hydrolyse par réaction avec de l'eau. Mais puisqu'on trouve les deux points ferreux et ferrique à haute température aussi bien qu'à température basse, il semble que le minimum n'est pas dû à cette raison. Dans les résul-

tats ci-dessous sur la polarisation dans les solutions avec différentes concentrations de fer ferrique et de fer ferreux, nous trouvons un minimum quand les deux quantités de fer sont égales en poids. A haute température on pourrait avoir un mélange de ce genre qui donnerait des valeurs diminuant jusqu'à un certain point, et ensuite une augmentation faible de l'ion ferreux seul. La seule autre explication se trouve dans la déshydratation des ions. L'ion ferreux doit être représenté par l'expression :



et pour le décharger, il faut que la réaction passe en deux phases :



Si les ions étaient déshydratés à haute température, la première réaction serait éliminée, et la seconde procéderait avec moins d'interruption. Cela pourrait donner une valeur minima, après laquelle la tension de séparation augmenterait suivant la loi de Nernst. En augmentant la température, il est presque certain que dans le cas du fer la réaction changerait d'ordre, ce qui nous donnerait des variations irrégulières.

Nous avons prouvé que le second point trouvé sur la courbe au-dessus de 110° est dû à l'acide sulfurique dans le bain. Ghosh (1) a mesuré la tension de séparation de l'ion $\text{SO}_4^{..}$ à 30° C. et à 96° C., trouvant 1,50 volt dans le premier cas et 0,88 volt dans le second. Ces

1. *J. Phys. Chem.*, t. XXI, p. 426, 1917.

valeurs nous donneraient un coefficient très grand. Il est plus probable qu'il a mesuré la tension de séparation de l'ion $O =$ plus le survoltage nécessaire pour libérer l'oxygène à l'état gazeux. Puisque le survoltage a disparu à $96^{\circ} C.$ il est très possible qu'on ait un coefficient aussi grand. Il faut remarquer, cependant, que nous avons probablement mesuré la tension de séparation de l'ion OH^{-} , puisque la solution était diluée.

Jahn a calculé (voir Première partie, I, 3 c) les coefficients pour variation de la polarisation avec la température dans plusieurs électrolytes, trouvant les valeurs variant entre 0,003 et 0,0056 volt par degré centigrade. Le coefficient calculé de mes valeurs sur l'acide sulfurique entre $20^{\circ} C.$ et $60^{\circ} C.$ est de 0,003 volt par degré. Pour le fer il est de 0,007 volt et pour le nickel 0,0056 volt.

En résumé, nous avons constaté que le voltage nécessaire pour électrolyser les solutions de fer, de nickel et d'acide sulfurique diminue avec augmentation de température. Pour le fer, il y a un minimum dans la courbe, tandis que pour le nickel il n'y en a pas. La polarisation dans l'acide sulfurique varie d'abord en sens inverse de la température absolue, ensuite plus lentement.

III. — Polarisation dans les solutions de fer

1. MANIPULATION. — Nous avons essayé plusieurs méthodes pour mesurer la polarisation, et les résultats trouvés par les différentes méthodes étaient de même ordre. Voici les méthodes utilisées :

a) Avec un simple voltmètre et un ampèremètre, pour déterminer l'intersection de la courbe voltage-courant avec l'axe du voltage. Cette méthode était la moins exacte, d'abord parce que le voltmètre consommait un peu de courant, et deuxièmement pour les voltages assez bas le courant diminuait rapidement en valeur et l'intersection peut se trouver près de zéro ;

b) En prenant une cathode fixe en platine, et une anode mobile en fer. En maintenant la valeur du courant constante, on variait la distance entre les deux électrodes. L'intersection de l'axe de voltage avec la courbe donnait la valeur du voltage au contact. En faisant une autre courbe, en portant les valeurs du voltage au contact comme abscisses et les valeurs du courant comme ordonnées nous trouvons le voltage au contact avec un courant infiniment petit. Cette méthode donne des valeurs un peu trop basses, mais qui sont exactes à moins de 0,05 volt près ;

c) La méthode classique de mesurer la polarisation totale d'une électrolyse est de prendre deux circuits réunis par un manipulateur à triple contact. On laisse passer le courant à travers l'électrolyte, en balançant ensuite la force contre-électromotrice contre un potentiel connu, de manière à ce que la déflexion d'un galvanomètre devienne nulle. Cette méthode donne la polarisation totale, et est exacte à 0,02 à 0,03 volt près ;

d) En prenant un bain de l'électrolyte en question, dans lequel se trouvent deux électrodes de fer, et le reliant avec une électrode normale en sulfate de zinc. On mesurait d'abord le potentiel entre l'électrode de zinc et une des électrodes de fer, et ensuite entre ces

mêmes deux électrodes pendant qu'un courant passait entre les électrodes de fer.

La différence entre les deux valeurs donnait plutôt la variation du potentiel d'une électrode de fer traversée par un courant que la polarisation vraie. Les valeurs variaient avec le courant passant et le voltage appliqué. Les potentiels étaient mesurés par la lampe utilisée pour les tensions de séparation, car l'électrode en zinc n'est pas complètement impolarisable et son potentiel pourrait varier avec le courant passant entre l'électrode de zinc et l'électrode de fer.

e) Par la même méthode que la précédente, mais en remplaçant l'électrode de zinc par une électrode normale en hydrogène, les valeurs étant prises après interruption du courant principal. L'expérience était faite dans une atmosphère d'azote, passé d'abord sur du cuivre chauffé au rouge et lavé par de la potasse. Les électrodes étaient en acier (à 0,8 pour 100 de carbone) séparées par une distance de 6 centimètres et ayant une surface de 64 centimètres carrés chacune. L'électrolyte était de sulfate de fer, 25,1 gr. de fer par litre, et contenait seulement des traces de sels ferriques après les expériences. Un tube, dont l'extrémité en U, était placée derrière l'électrode en question et reliait le bain avec une électrode normale en hydrogène. L'hydrogène, formé par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc était lavé par du permanganate de potasse, de la potasse et par une solution deux fois normale en acide sulfurique de même concentration que la solution utilisée dans l'électrode. Le platine était platiné d'après le procédé et avec les précautions

d'Ellis (1). Les potentiels entre l'électrode de fer et l'électrode en hydrogène étaient mesurés par la méthode de compensation, les erreurs n'étant pas supérieures à 0,001 volt. Quand le voltage Fe-FeSO_4 — H ne variait que de 0,001 volt au bout de quelques heures, on faisait les mesures. La solution était d'abord faiblement acide, et puis neutre. La différence entre les deux états par rapport à l'acidité paraissait montrer des erreurs expérimentales, mais les mêmes résultats étaient obtenus dans plusieurs expériences, de manière à ce qu'on ne puisse pas douter de leur exactitude.

2) RÉSULTATS PAR MÉTHODE a)

Solution	Température	Polarisation
0,4 pour 100 FeCl_3	19° C.	0,84 volt
0,4 pour 100 FeCl_3	84°3	0,52

Coefficient : 0,0049 volt par degré.

3) RÉSULTATS PAR MÉTHODE b)

Expérience sur l'effet de proportions différentes de perchlorure de fer et de sulfate ferreux

Gm. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Gm. FeCl_3	Polarisation
5,04 gr.	0	0,82 volt
—	1	0,44
—	2	0,43
—	3	0,30
—	4	0,40
—	5	0,41

Ces résultats étaient vérifiés par méthode c).

1. ELLIS, *J. Am. Chem. Soc.*, t. XXXVIII, p. 742, 1916.

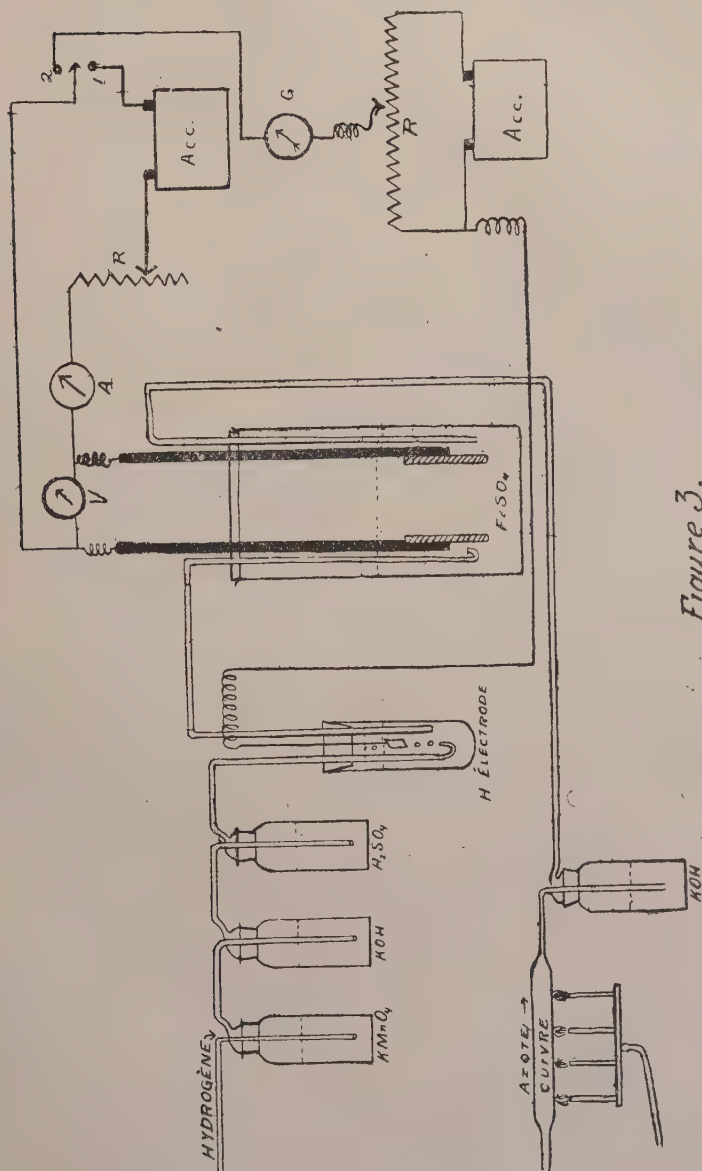


Figure 3.

4) RÉSULTATS PAR MÉTHODE c)

Solution	Température	Polarisation
Solution de Watt et Li.	20° C.	0,52 volt
(Voir : Référence (6) de l'His- torique).	56° C.	0,32
Même plus 0,02 de gélatine.	20° C.	0,50
Par litre.	56° C.	0,29
Même plus 10 cc. alcool amylique.	20° C.	0,51
Même plus 10 cc. alcool amylique et 10 cc. acide picrique saturé.	20° C.	0,53
Même plus gélatine et 2 gout- tes de phénol.	20° C.	0,55

(Ces substances d'addition ont été suggérées par différents auteurs).

*Variation de la polarisation dans la solution de Watt
et Li avec la température*

Solution	Température	Polarisation
Solution de Watt et Li.	20° C.	0,52 volt
(Voir : Référence (6) de l'His- torique).	56°	0,31
	105°	0,18
	121°	0,12
	134°	0,08
	174°	0,09
	190°	0,11

*Variation de la polarisation dans une solution
de perchlorure de fer avec la température*

Solution	Température	Polarisation
0,4 pour 100 FeCl^3	20° C.	0,45 volt
	60°	0,30
	80°	0,24
	100°	0,17
	120°	0,11
	140°	0,08
	150°	0,06
	170°	0,11

Dans une solution de FeCl^3 en CaCl^2 fondu nous avons obtenu la valeur de 0,72 volt.

5) RÉSULTATS PAR MÉTHODE *d*)

Solution : 40 gr. de $\text{FeSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ par litre.

Anode : fer électrolytique.

App. Densité de courant par centimètre carré	Variation de potentiel de l'anode	Température
0,0005 amp.	0,050 volt	15°5 C.
0,0009	0,055	
0,0017	0,060	
0,0038	0,110	
0,0070	0,130	
0,0102	0,170	
0,0156	0,210	
0,0205	0,300	
0,231	0,320	
0,250	0,340	

Valeurs obtenues en diminuant le voltage d'un voltage élevé :

0,0103 amp.	0,170 volt	15°5 C.
0,0050	0,100	
0,0015	0,060	

Même solution, mais utilisant électrode (2).

(Voir liste des électrodes à la fin des résultats) :

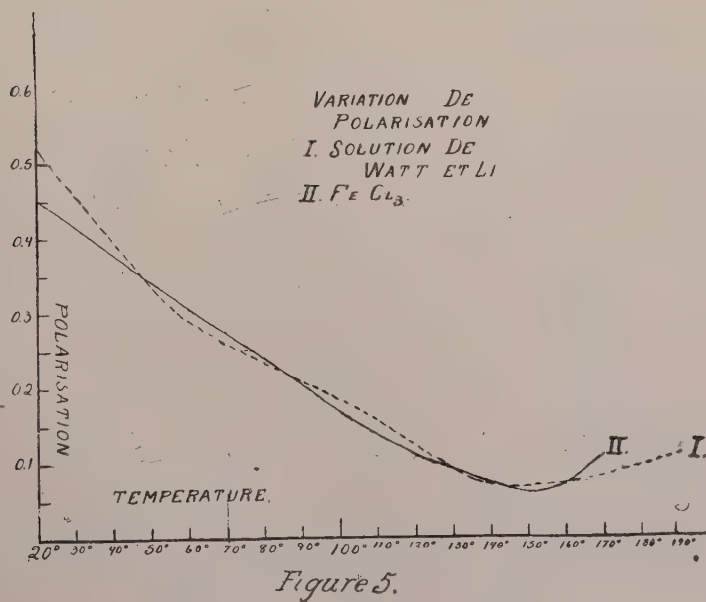
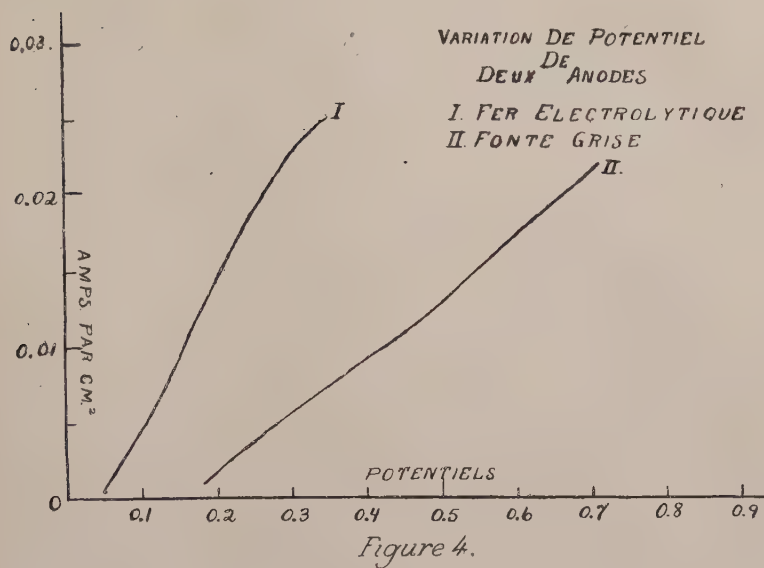
0,0006 amp.	0,16 volt	15°0 C.
0,0024	0,26	
0,0048	0,31	
0,0105	0,44	
0,0209	0,69	
0,0240	0,74	

Même solution mais en utilisant électrode (3) :

0,0011 amp.	0,18 volt	15°0 C.
0,0026	0,22	
0,0063	0,31	
0,0099	0,38	
0,0154	0,48	
0,0201	0,54	
0,0248	0,62	

Même solution mais utilisant électrode (4) :

0,0013 amp.	0,03 volt	15°0 C.
0,0031	0,11	
0,0054	0,18	
0,0078	0,29	
0,0126	0,47	
0,0162	0,61	
0,0206	0,76	
0,0234	0,87	



*Etudes de la variation de la polarisation anodique
avec la température*

Anode : fer électrolytique. Même solution :

0,0005 amp.	0,05 volt	15°5 C.
0,0009	0,055	
0,0017	0,060	
0,0038	0,110	
0,0070	0,130	
0,0102	0,170	
0,0156	0,210	
0,0205	0,300	
0,0231	0,320	

0,0006 amp.	0,05 volt	44°5 C.
0,0015	0,06	
0,0044	0,095	
0,0081	0,13	
0,0131	0,17	
0,0230	0,22	
0,0246	0,24	
0,0530	0,29	

0,0029 amp.	0,04 volt	60°0 C.
0,0046	0,055	
0,0085	0,08	
0,0206	0,13	
0,0250	0,19	
0,0350	0,23	
0,0535	0,33	
0,0725	0,45	

*Etudes de la variation de la polarisation cathodique
avec la température*

Cathode : fer électrolytique :

0,0040 amp.	0,125 volt	19°5 C.
0,0095	0,280	
0,0145	0,300	
0,0170	0,370	
0,0210	0,420	
0,0250	0,470	
0,0365	0,580	

0,0020 amp.	0,154 volt	28°5 C.
0,0045	0,186	
0,0080	0,231	
0,0170	0,350	
0,0251	0,475	
0,0370	0,600	

0,0080 amp.	0,034 volt	56°5 C.
0,0195	0,145	
0,0310	0,232	
0,0555	0,317	

0,0030 amp.	0,028 volt	77°5 C.
0,0155	0,049	
0,0210	0,056	
0,0260	0,091	
0,0540	0,194	

*Variation de la polarisation anodique après addition
de NH_4Cl*

0,0005 amp.	0,050 volt	Solution : 40 gr.
0,0017	0,060	FeSO_4 par litre.
0,0070	0,110	
0,0102	0,170	
0,0156	0,210	
0,0250	0,340	
0,0016 amp.	0,040 volt	Solution :
0,0046	0,080	Même plus
0,0083	0,110	50 cc.
0,0124	0,140	NH_4Cl 2n
0,0150	0,180	par litre.
0,0213	0,230	
0,0237	0,250	

Une addition plus forte de chlorure d'ammoniaque ne changeait pas appréciablement les potentiels.

Liste des électrodes utilisées

- (1) Fer électrolytique.
- (2) Fonte grise, traitement ordinaire, décochage à chaud.
- (3) Coulé dans un moule chaud. Trempé à l'air à 80°C .
- (4) Coulé dans un moule froid et trempé à l'eau chaude.

6) RÉSULTATS PAR MÉTHODE e)

Electrodes : acier (0,8 pour 100 de carbone).

Solution : FeSO_4 (25,1 gr. de fer par litre). Traces de sels ferriques avec KCNS après les expériences.

App. Densité du courant par centimètre carré	Polarisation	Température	Electrode	Solution
0,0026 amp.	0,278 volt	14°9 C.	Cathode	Faible-
0,0053	0,278			ment
0,0079	0,278			acide.
0,0123	0,278			
0,0144	0,268			
0,0027 amp.	0,026 volt		Anode	—
0,0073	0,038			
0,0105	0,037			
0,0138	0,037			
0,0063 amp.	0,003 volt	55°0 C.	Anode	—
0,0128	0,005			
0,0061 amp.	0,208		Cathode	—
0,0078 amp.	0,123 volt	74° C.	Cathode	—
0,0203	0,125			
0,0562	0,127			
0,0078 amp.	0,205 volt	20° C.	Cathode	Neutre
0,0281	0,209			
0,0063 amp.	0,219 volt	20° C.	Cathode	—
0,0047 amp.	0,166 volt	14°5 C.	Cathode	— plus
0,0063	0,185			12,5 cc.
0,0109	0,207			NH ⁺ Cl
0,0234	0,232			par litre.
0,0109 amp.	0,171 volt	14°5 C.	Anode	Même
0,0141	0,220			
0,0296	0,280			
0,0047 amp.	0,123 volt	70°8 C.	Cathode	Même
0,0094	0,120			
0,0203	0,120			
0,0365	0,120			

Coefficients : a) Solution acide :

Entre 14°9 C. et 55°0 C.	Cathode	0,0017 volt
	Anode	0,0008
	Total	0,0025

Entre 55°0 C. et 74°0 C.	Cathode	0,0044 volt
--------------------------	---------	-------------

b) Solution neutre plus chlorure d'ammoniaque :

Entre 14°5 C. et 70°8 C.	Cathode	0,0019 volt
--------------------------	---------	-------------

Expériences dans une solution de perchlorure de fer.

Solution : 30 gr. de FeCl_3 par litre.

App. Densité du courant par centimètre carré	Polarisation	Température	Electrode
0,0046 amp.	0,038 volt	14°5 C.	Cathode
0,0068	0,048		
0,0095	0,073		
0,0111	0,095		
0,0022 amp.	0,087 volt	12°0 C.	Anode
0,0041	0,143		
0,0116	0,251		

7) DISCUSSION DE RÉSULTATS ET CONCLUSION

De la méthode a), on ne peut pas tirer des conclusions définies. Nous voyons seulement que la polarisation diminue avec augmentation de température, et dans d'autres expériences, dont les résultats ne sont pas donnés, nous avons remarqué que la polarisation était presque indépendante de la concentration de l'électrolyte. La polarisation trouvée par cette méthode est plus haute que pour les autres méthodes, sans doute à cause de l'anode en platine.

Dans plusieurs expériences (les résultats ne sont pas montrés) nous voyons d'une manière qualitative que la polarisation est moindre dans une solution acide que dans une solution neutre. Il est, cependant, très difficile de déposer le fer en solution acide avec plus de 20 à 25 pour 100 d'efficacité. L'écart entre les deux faits peut être expliqué en disant que de l'hydrogène est libéré en solutions acides, et qu'il y a une tendance à redissoudre un dépôt de fer qui pourrait se former.

Müller et Scheller (1) ont trouvé qu'il y a une variation définie dans les solutions contenant des mélanges d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique. Ils ont trouvé un maximum bien défini dans la courbe. De même nous trouvons dans nos expériences que les faibles quantités de perchlorure de fer ajoutées à une solution de sulfate ferreux diminuent la polarisation, qu'il y a un minimum dans la courbe et qu'au delà les valeurs augmentent. Il paraît de ce fait qu'il y a un équilibre entre les deux états de fer qui donne la moindre polarisation, et que la différence entre les valeurs n'est pas due aux ions Cl^- et SO_4^{--} .

Par les méthodes *e*) et *d*) nous avons des résultats plus intéressants. Il y a une erreur assez grande en mesurant les densités de courant, car la surface d'une électrode est difficile à déterminer. Les valeurs sont, cependant, proportionnelles. Nous avons vu (première partie, I, 4, c) que plusieurs auteurs ont calculé le coefficient K de l'équation de Nernst pour le potentiel d'une électrode traversée par un courant. Lewis (2) a

1. MÜLLER et SCHELLER, *Zeit. Anorg. Chem.*, t. XLVIII, p. 112, 1906.

2. LEWIS, *Loc. cit.*, p. 49.

trouvé la valeur $A = 0,163$ (en déterminant l'inclinaison de la courbe $\log_{10} I$ — potentiel) dans une solution d'acide sulfurique avec une cathode en mercure, tandis que la valeur maxima d'après la formule est de 0,058 (en considérant $mn = 1$). Il a considéré que la raison principale pour cet écart était que la réaction ne se produisait pas dans une phase homogène. Dans le cas d'une solution ferreuse il est évident que $n = 2$. Il est impossible de déterminer exactement la valeur de m , mais il est certain que la réaction ne se passe pas dans une phase homogène, et aussi qu'elle se passe en plusieurs étages. m étant l'ordre de la réaction, il est de sa nature un nombre entier, mais à cause d'une des raisons mentionnées ci-dessus il semble être une fraction. Pour le potentiel d'une électrode de fer traversée par un courant, nous trouvons que l'équation

$$E_p = \frac{0,0002 T}{3/5} \log_{10} I + B \quad (11)$$

s'applique très exactement. C'est-à-dire que si nous admettons que $mn = 6$, les valeurs sont à peu près 10 fois plus grandes que les valeurs théoriques. Voici une comparaison des valeurs :

Valeurs de l'équation (11)	Valeurs trouvées	Température
0,0960	0,0966	14°5 C.
0,1098	0,1090	56°5 C.
0,1134	0,113	67°5 C.

Il faut remarquer que ces valeurs pour K ne s'appliquent qu'à une très petite partie de la courbe, c'est-à-dire pour les petites densités de courant. En augmentant la densité du courant (et surtout pour les températures élevées) la courbe devient hyperbolique.

On voit des résultats par méthode *e*) que la polarisation varie peu avec la densité du courant, quoique en solution neutre elle semble varier plus qu'en solution acide. Les coefficients pour variation avec la température sont faibles.

Dans les solutions acides, la polarisation anodique est presque nulle, ce qu'on peut expliquer en disant que le fer se dissout très facilement. Sous les mêmes conditions, la polarisation cathodique semble être plus élevée, car la solution acide empêche le dépôt du fer. Après neutralisation, la polarisation anodique reste assez basse pendant quelque temps, et n'atteint pas sa valeur normale pour plusieurs heures, probablement jusqu'à ce qu'il se forme une couche d'oxyde de fer résultant de l'oxygène libéré par les réactions aux électrodes. Une électrode polarisée cathodiquement reste polarisée longtemps après l'arrêt du courant. Par exemple, on a remarqué un cas semblable lorsqu'une électrode polarisée cathodiquement était restée une heure environ sans passage du courant, et qu'ensuite la direction du courant était changée. On s'attendait, alors, à un changement de potentiel de l'électrode par rapport à la solution. Mais en faisant les mesures pour la polarisation anodique on trouvait que l'électrode était encore chargée négativement. On évite ces erreurs en connectant l'anode et la cathode ensemble et en agitant la solution avec le courant d'azote. Quand le potentiel entre les deux électrodes revient à zéro, et le potentiel de l'électrode par rapport à l'électrode en hydrogène devient normale, on fait les mesures.

Les causes d'erreur dans ces dernières expériences sont réduites au minimum, la plus grande source d'er-

reurs étant, sans doute, la variation de la température.

La variation de la polarisation anodique avec l'addition de sels neutres et étrangers aux réactions aux électrodes est très petite. Si l'ion négatif déjà dans la solution qui possède la moindre polarisation est l'ion OH^- , et que nous ajoutons un sel contenant l'ion Cl^- (polarisation d'après les Recueils de constantes physiques, 1,51 volt), nous trouvons que la polarisation diminue à peu près dans le rapport

$$\frac{1.68}{1.51}.$$

La valeur donnée pour la polarisation en CaCl_2 fondu est, sans doute, trop basse. Haber et St. Tolloczko ont mesuré la polarisation dans plusieurs cas semblables, et ont trouvé qu'après l'interruption du courant principal les valeurs diminuent rapidement avec le temps (1).

8) RÉSUMÉ

La polarisation diminue avec augmentation de température, les coefficients variant avec la température et la solution. Les additions de certaines substances, notamment la gélatine, font diminuer la polarisation tandis que d'autres la font augmenter. La pression n'a pas beaucoup d'effet quoique Mac Innes et Contieri ont trouvé qu'en diminuant la pression le survoltage d'hydrogène augmente, de façon à augmenter le rendement dans une électrolyse de fer (2). La loi de Nernst ne s'applique pas exactement à l'électrolyse du fer, mais donne néanmoins des valeurs proportionnelles.

1. HABER et ST. TOLLOCZKO, *Zeit. Anorg. Chem.*, t. XLI, p. 428, 1904.

2. MAC INNES et CONTIERI, *J. Am. Chem. Soc.*, t. XLI, p. 2048, 1919.

DEUXIÈME PARTIE

DÉPÔTS DU FER, AVEC RÉFÉRENCE SPÉCIALE A L'EFFICACITÉ ET A LA QUALITÉ

I. — Théorie et buts des expériences

La théorie pour le dépôt électrolytique du fer n'est pas très compliquée. De nombreux auteurs ont essayé différentes façons de déposer le fer avec plus ou moins de succès. Ils ont trouvé que l'addition de différents corps change la nature du dépôt et qu'on pourrait utiliser une température élevée avec avantage.

Comme nous avons vu dans la première partie, l'énergie reçue en dissolvant le fer à l'anode doit être égale à l'énergie utilisée en déposant le fer à la cathode. C'est-à-dire que la chute de potentiel serait due seulement à la résistance ohmique de l'électrolyte. Mais dans le cas du fer on constate des résistances passives, qui empêchent une dissolution de 100 pour 100 d'efficacité et si la solution est même faiblement acide le dépôt n'est pas complet.

Moissan (1) prépare le carbure de fer, Fe^3C , en utilisant comme anode un mélange de fer et de carbure de fer. Le carbure ne se dissout pas. De même en utilisant une fonte blanche ou un acier comme anode nous trouvons que la surface n'est pas régulièrement attaquée, mais que la partie riche en carbure de fer ne se dissout pas. Cette résistance d'une partie de la surface diminue l'efficacité de l'attaque et le dépôt se fait au dépens du fer en solution.

Pour comprendre un peu mieux la nature de l'attaque électrolytique d'un morceau de fer utilisé comme anode, nous avons fait plusieurs attaques métallographiques par cette méthode. Dans presque tous les cas on voyait seulement quelques points attaqués tandis que le reste n'était pas changé. Dès qu'il y a des résistances passives pendant l'électrolyse du fer, les deux électrodes peuvent se comporter quelquefois comme des électrodes en platine. Nous trouvons, alors, une variation de l'efficacité de dépôt et d'attaque avec le voltage appliqué. Si le voltage est assez élevé pour causer la séparation de l'oxygène à l'anode, l'attaque diminue d'autant que l'oxygène est libéré. Si le voltage est assez élevé, le fer ne se dissout pas mais l'oxygène est libéré quantitativement. Si le voltage est très bas et la solution faiblement acide, le fer peut se dissoudre lui-même avec libération d'hydrogène.

Nous avons, alors, mesuré le dépôt par watt-heure dans différentes solutions sous différentes conditions et à différentes températures. En même temps, nous avons calculé l'efficacité du dépôt et de l'attaque.

1. MOISSAN. *Chimie minérale*, t. IV, p. 392, 1905.

II. — Manipulation et méthode de calcul

Dans presque tous les cas, on utilisait une cathode en fer électrolytique et une anode de substance variante. Quelquefois pour éliminer l'oxydation par l'air, on utilisait une atmosphère de gaz, de CO^2 ou d'hydrogène. Dans chaque cas l'atmosphère est marquée, si l'électrolyse n'a pas eu lieu sous conditions normales. Comme le dépôt est proportionnel au temps, on calculait la quantité déposée par watt-heure des valeurs trouvées pour une électrolyse donnée.

Ces expériences sont, en grande partie, purement pratiques et la théorie n'est pas considérée sauf comme seconde pensée. Dans les cas où il y avait oxydation à l'anode ou élimination d'un des sels secondaires pendant l'électrolyse, le fait est ordinairement marqué, mais nous n'avons pas tenté d'expliquer ces phénomènes.

b) *Conclusions des résultats préliminaires.* — Dans les expériences préliminaires nous avons essayé les dépôts dans plusieurs solutions, en grande partie des solutions proposées par divers auteurs. La nature des solutions, le voltage utilisé et la température ont été variés, et nous trouvons des résultats extrêmement variés.

Nous pouvons, cependant, tirer quelques conclusions assez définies de ces expériences. Il paraît que le meilleur électrolyte est une solution simple de chlorure ou sulfate ferreux, quoique l'addition des sels ferriques ne produit pas de mauvais effets. L'addition de certaines

III. — Résultats. — a) Résultats préliminaires.

Anode	Cathode	Temp.	Solution	Cour. Eff.	Dep. p. W.-H.	Volt.	Remarques
F. E.	Plat.	19°C.	0,4 p. 400 FeCl ³	73 p. 400	0 gr. 268	4,85	Densité du cour. 4,5 amp. par dcm ² . Dépôt irrégulier, tombait.
F. E.	Plat.	84°C.	»	68 p. 400	0 gr. 230	2,03	Densité du cour. 3,0 amp. par dcm ² . Dépôt plus solide.
F. E.	Plat.	84°C.	»	400 p. 400	0 gr. 560	4,35	Dépôt noir, de bonne qualité.
F. E.	F. E.	19°C.	23 g. (NH ⁴) ₂ SO ⁴ FeSO ⁴ crist. 4 gr. 72 FeCl ³ 20 cc. H ₂ SO ⁴				Acide suffisamment fort à redissoudre le dépôt.
F. E.	F. E.	19°C.	Même neutr. par NH ⁴ OH			0,48	Peu de dépôt, mais de bonne qualité.
F. E.	F. E.	19°C.	Ac. picrique (con.) 8 cc. par litre. Sulfate de Fe et d'ac. 9 g.			0,62	Impossible à obtenir un dépôt à ce voltage. La même solution neutra- lisée donnait le même résultat.

F. E.	F. E.	135°C.	Même			0,15	Dépôt solide, mais accidenté.
F. E.	F. E.	20°C.	FeCl ₃ (0 gr., 13 Fe par litre) 2 gouttes H ₂ SO ₄	72 p. 100	1 gr. 04	0,76	Dépôt solide, mais irrégulier. Anode uniform. attaquée.
F. E.	F. E.	20°C.	Même plus traces Na ₂ SO ₄ . Atm. CO ₂	66 p. 100	0 gr. 95	0,76	Dépôt de mauvaise qualité.
F. E.	F. E.	20°C.	Sulf. de fer et d'amm. 33 gr. p l	63 p. 100	0 gr. 74	0,87	Dépôt régulier, mais mal attaché.
F. E.	F. E.	20°C.	Même atm. CO ₂	47 p. 100	0 gr. 55	0,85	Dépôt de bonne couleur, mais pelait facilement.
F. E.	F. E.	20°C.	Même atm. de gaz	89 p. 100	1 gr. 19	0,76	Dépôt noir, nodulaire et de mauvaise qualité.
F. E.	F. E.	20°C.	FeCl ₃ , 24 gr., un peu KMnO ₄	19 p. 100		0,42	Peu de dépôt, mais régulier. Anode régulièrement attaquée.
F. E.	F. E.	20°C.	FeSO ₄ 7H ₂ O 25 gr. Peu de Na ₂ SO ₄ . Atm. de H.	100 p. 100		0,90	Dépôt noir, mais de bonne qualité. Anode régulièrement attaquée.

substances, notamment le sulfate d'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque, produit des effets légers, mais ne change pas beaucoup la nature du dépôt.

Le meilleur dépôt par watt-heure était obtenu dans une solution approximativement 0,048 normale en chlorure de fer, avec addition de deux gouttes d'acide sulfurique. Ce résultat est d'accord avec l'expérience de Mac Fadyen (1). Nous trouvons, cependant, que les solutions acides produisent, en général, des mauvais résultats.

Dans les études suivantes, nous avons, alors, essayé l'effet de voltage, de température et de concentration de l'électrolyte sur le dépôt et l'efficacité.

c) *Résultats.*

Solution : gr. FeSO_4 par l.	Attaque	Dépôt	Eff. du cour.
10 gr.	régulier.	Pelant, claire, solide.	19 p. 100
20 gr.	»	peu, en feuilles.	94 —
30 gr.	»	en feuilles.	99 —
50 gr.	»	régulier.	100 —
80 gr.	»	»	» —
120 gr.	»	»	» —
200 gr.	»	»	» —

La répétition des expériences montrait que l'efficacité de dépôt ne changeait pas à partir d'une concentration de 40 gr. de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par litre.

1. MACFADYEN. *Proc. 94th. Ord. Meeting of the « Faraday Society »*, Monday December 15, 1919.

La densité du courant était toujours la même. Nous trouvons des résultats pareils en FeCl^3 .

Solution : 73 gr. $\text{FeSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ par litre.

Voltage	Efficacité	Dépôt
1,0	100 pour 100	Très bonne qualité.
2,0		Nodulaire, un peu cristallin.
4,0	47 —	Nodulaire, très cristallin.
6,0		Impossible à peser, car le dépôt était si granulaire qu'il tombait dans la solution.

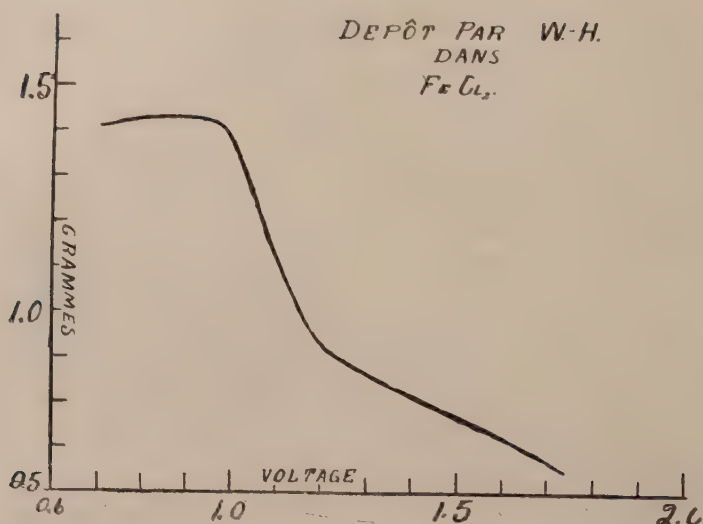
Nous trouvons que le dépôt par watt-heure avec un voltage de 1,0 volt est de 0 gr. 78 ; à 1,45 volt il est de 0 gr. 68 ; à 4,0 volts il est de 0 gr. 11.

Solution : FeCl^3 , 1 gr. 21 de Fe par litre.

Voltage	Eff. du cour.	Dépôt par w.-h.
1,0	100 pour 100	1 gr. 057
1,4	100 —	1 gr. 13
4,0		Impossible à peser.

Solution : 100 gr. de $\text{FeSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ par litre. Traces de fer ferrique dues à l'oxydation par l'air.

Voltage	Eff. du courant	Dépôt par w.-h.
0,07	0 pour 100	0 gr. 00
0,38	84 —	2 gr. 2
0,40	66 —	
0,43	60 —	1 gr. 86
0,57	58 —	1 gr. 12
0,82	100 —	1 gr. 30
1,50	100 —	1 gr. 09
1,61	90 —	0 gr. 90

*Figure 6.*

Nous trouvons par ces résultats, que l'efficacité du courant est plus grande près du voltage minimum nécessaire pour déposer le fer. Puisque les traces de fer ferrique n'étaient pas éliminées, ce voltage était 0,38 volt environ. Entre 0,38 et 0,66 volt l'efficacité est beaucoup moindre. A partir du voltage nécessaire pour déposer le fer à l'état ferreux, nous trouvons que l'efficacité re-augmente.

Solution : FeCl_2 (1 gr. 35 Fe par litre). Sans traces de sels ferriques.

Anode : Fonte grise. Cathode : Fer électrolytique. Température ambiante.

En analysant les solutions après l'électrolyse, on constatait que quand l'efficacité du courant n'est pas 100 pour 100 la solution diminue en concentration.

Voltage	Efficacité d'attaque	Efficacité de dépôt	Dépôt par w.-h.
0,7	0 pour 100	100 pour 100	1 gr. 41
0,8	83 —	100 —	1 gr. 43
0,96	88 —	100 —	1 gr. 42
1,18	95 —	100 —	0 gr. 86
1,43	95,3 —	100 —	0 gr. 93
1,7	78 —	100 —	0 gr. 57

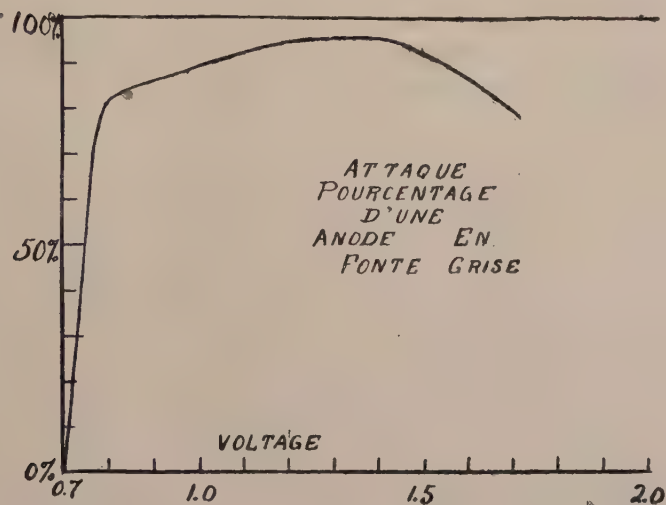


Figure 7.

Mêmes conditions, sauf température 48° C.

Voltage	Efficacité d'attaque	Efficacité de dépôt	Dépôt par w.-h.
0,39	10 pour 100	100 pour 100	2 gr. 74
0,48	100 —	100 —	2 gr. 10
0,76	100 —	100 —	1 gr. 32
0,98	89 —	100 —	1 gr. 04
1,41	84 —	98,6 —	0 gr. 70
1,85	76 —	94 —	0 gr. 68

Mêmes conditions, sauf température 80° C.

0,37	0 pour 100	100 pour 100	2 gr. 7
1,6	93 —	65 —	

IV. — Discussion de résultats et conclusions

En général, nous trouvons que les sels simples donnent les meilleurs dépôts. En essayant les solutions à différentes concentrations de chlorure ferreux et de sulfate ferreux, nous trouvons qu'à des concentrations assez basses l'efficacité du courant est très faible, mais que pour les solutions contenant 40 gr. de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou plus par litre, le pourcentage ne varie pas sensiblement. Pour les grandes concentrations la qualité du dépôt est meilleur.

Le dépôt par watt-heure est fonction du voltage, étant plus grand pour les voltages bas, même dans les cas où l'efficacité du courant n'atteint pas 100 pour 100. Les plus grands dépôts par watt-heure sont obtenus près du voltage minimum nécessaire pour déposer le fer.

En utilisant une fonte grise comme anode, nous trouvons qu'il faut augmenter le voltage pour avoir des attaques de plus de 90 pour 100. Pour les voltages plus élevés encore, à partir du voltage nécessaire pour la formation d'oxygène, le pourcentage d'attaque diminue. Pour les températures élevées, l'attaque est beaucoup plus marquée, et dans certains cas devient presque 100 pour 100.

Il faut remarquer que les poids du fer dans les expé-

riences ne peuvent pas être très exacts, car souvent le fer devient légèrement oxydé, et surtout en pesant l'anode il se forme souvent une espèce de poudre composée de fer et de carbone, qui en lavant l'électrode est perdue. Les mesures sont les moyennes de plusieurs essais, et les dépôts par watt-heure sont exacts à 0 gr. 1 près.

D'après ces expériences pratiques, alors, nous suggérerions une solution concentrée en chlorure ferreux, à température aussi élevée que possible et avec un voltage à peu près 0,5 volt plus haut que le minimum nécessaire pour déposer le fer.

CONCLUSIONS

Brièvement résumées, nos conclusions sont les suivantes :

1° Diminution de polarisation dans les solutions ferreuses (0,0034 volt par degré).

2° Diminution de la polarisation anodique en solution acide, mais abaissement de l'efficacité de dépôt en solution acide.

3° Diminution du voltage nécessaire pour déposer le fer (d'abord 0,0076 volt par degré) et du nickel (d'abord 0,0056 volt par degré).

4° Valeur minimum du voltage nécessaire pour déposer le fer vers 110°, le minimum étant attribué à deux causes : diminution de la passivité de l'anode, et 2° un état d'équilibre entre les deux états ferreux et ferrique.

5° Diminution de la polarisation dans l'acide sulfurique, 0,003 volt par degré (à peu près en sens inverse de la température absolue).

6° Une polarisation minima quand la quantité de fer à l'état ferreux est égal à la quantité de fer à l'état ferrique. Ce minimum est attribué à un équilibre entre les deux états.

7° Dépôt maximum par watt-heure près du voltage minimum nécessaire pour déposer le fer.

8° Les meilleurs électrolytes sont les solutions simples de chlorure ou de sulfate ferreux.

9° Inexactitude de la formule de Nernst pour le potentiel d'une électrode traversée par un courant, mais elle donne des valeurs proportionnelles.

En résumé, comme procédé pour l'électrolyse du fer, nous pourrions suggérer le suivant :

Une solution saturée, de chlorures de fer, la quantité de fer à l'état ferreux étant égale à la quantité de fer à l'état ferrique, à une température près de 110° C. Le voltage serait, pour la plus grande efficacité de pouvoir électrique, à 0,20 volt environ, quoique un voltage de 0,75 à 0,90 ne produirait pas de mauvais effets. Une circulation de l'électrolyte aurait de bons effets. S'il faut utiliser une température plus basse, une diminution de pression augmenterait l'efficacité de dépôt, et diminuerait la quantité d'hydrogène occlus dans le métal.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
HISTORIQUE	3

PREMIÈRE PARTIE

POLARISATION

I. — Théorie	9
1. Définition	9
2. Raisons pour la polarisation	11
3. Tension de dissolution	13
4. Dépendance de la polarisation de plusieurs facteurs variables	16
a) Concentration	16
b) Valence	17
c) Température	18
d) Densité du courant	19
e) Voltage	20
f) La surface des électrodes	20
g) Pression	21
5. Survoltage	21
6. Applications spéciales à l'électrolyse du fer.	21
7. Résumé de la théorie de polarisation	25
II. — Tension de séparation	25
1. Manipulation	25
2. Résultats	28
3. Discussion des résultats et conclusions	30
III. — Polarisation dans les solutions de fer.	33
1. Manipulation.	33
2. Résultats par méthode a).	36
3. Résultats par méthode b).	36
Noyes	5

	Pages
4. Résultats par méthode <i>c</i>)	38
5. Résultats par méthode <i>d</i>)	39
6. Résultats par méthode <i>e</i>)	44
7. Discussion de résultats et conclusions	46
8. Résumé	50

DEUXIÈME PARTIE

DÉPÔTS DU FER, AVEC RÉFÉRENCE SPÉCIALE A L'EFFICACITÉ ET A LA QUALITÉ

I. — Théorie et buts des expériences	51
II. — Manipulation et méthode de calcul	53
III. — Résultats	54
<i>a</i>) Résultats préliminaires	54
<i>b</i>) Conclusions des résultats préliminaires.	53
<i>c</i>) Résultats.	56
IV. — Discussion de résultats et conclusions	60
CONCLUSION.	63

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

CHIMIE ORGANIQUE. — Exposé des recherches
ayant conduit à la Synthèse du Camphre.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 janvier 1920.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

F. HOUSSAY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 30 janvier 1920.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. POINCARÉ.

